

Analyse modale semi-quantitative d'après l'étude des rayons X

J.F. PARROT, P.A. VERDONI et M. DELAUNE-MAYERE

Laboratoire de Géologie, SSC-ORSTOM, 70-74, route d'Aulnay, 93140 Bondy

SUMMARY

Quantitative modal analysis by X-ray diffraction.

The method described in this paper gives estimation of the mineral composition by X ray diffraction. The calibration curves constructed by means of mineral pairs the proportion of which is known allows to determine the mineral composition of three or several mineral mixtures.

This method has been used with reasonable success for very fine-grained material for which the optical methods are not available (felsitic and volcanic rocks, archaeological potteries,...).

Key-words : X-ray diffraction. Modal analysis. Mineralogy.

RÉSUMÉ

La méthode proposée dans cet article a pour but de fournir une détermination minéralogique semi-quantitative rapide de roches. A partir d'abaques de référence construites d'après des mélanges binaires dont les proportions minéralogiques sont connues, il est possible de déterminer, soit par des diagrammes triangulaires (mélanges ternaires), soit par le calcul (mélanges à 3 ou n minéraux) la composition minéralogique d'une roche. Cette méthode a été appliquée avec succès dans tous les cas où la texture de l'échantillon rend aléatoire l'observation microscopique (texture fine ou felsitique, poteries archéologiques, etc.).

Mots-clés : Rayons X. Analyse modale. Minéralogie.

INTRODUCTION

De très nombreuses méthodes de dosage minéralogique par diffraction des rayons X ont déjà été proposées et le lecteur trouvera dans l'article de Weber et Larque [1] une bibliographie détaillée sur ce sujet. Les principales méthodes sont basées soit sur l'utilisation d'un étalon interne que l'on incorpore à l'échantillon à étudier, soit sur la comparaison de réponses diffractométriques sans introduction d'élément de référence mais avec des standards externes ou étalons.

La méthode présentée ici ne fait pas appel à un étalon interne puisque les analyses semi-quantitatives sont déterminées à partir des abaques établies pour des mélanges, en proportions connues, de deux minéraux.

Dans une première partie, nous envisagerons le cas de mélanges binaires qui, d'après notre expérience, donnent dans presque tous les cas de bons résultats. Dans une deuxième partie, seront exposés les résultats déjà acquis dans le domaine des mélanges ternaires, puis nous envisagerons les cas où les diagrammes concernent plus de trois constituants.

Manuscrit reçu le 22 novembre 1984; manuscrit modifié reçu le 2 mai 1985; accepté le 6 mai 1985.

LES MÉLANGES BINAIRES

Préliminaires

Sur un diffractogramme, l'intensité d'un pic correspondant à un minéral donné est directement fonction de la quantité de ce minéral. De même, le rapport de l'intensité des pics principaux correspondant à deux minéraux A et B varie en fonction du rapport quantitatif de ces minéraux [2].

De plus, il existe une relation étroite entre le rapport de la hauteur de deux pics h_a et h_b correspondant respectivement à un minéral A et un minéral B et le rapport de la teneur de ces deux minéraux.

L'expérience acquise en ce domaine nous a montré que la hauteur d'un pic se mesure en ne prenant pas en compte le fond continu qui dessine un léger « chapeau de gendarme » au niveau de la raie principale du quartz (3,33 Å) en raison de la nature du support de l'échantillon (fig. 1).

Ce fond continu est susceptible d'augmenter fortement dans le cas où le mélange contient une certaine proportion d'hydroxydes de fer mal cristallisés rendant caduque l'exploitation des diffractogrammes, ou encore s'il se forme des « chapeaux de gendarme » correspondant à des produits amorphes,

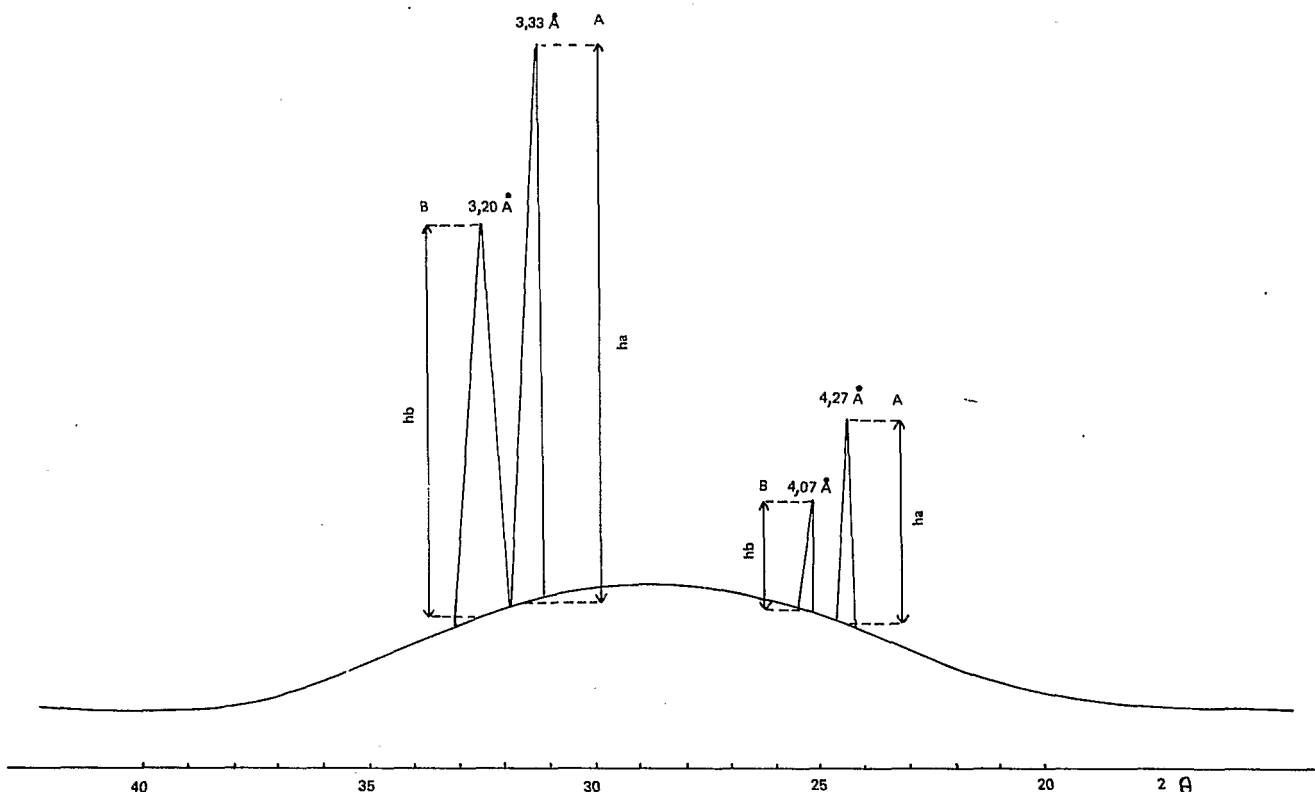


FIG. 1. — Calcul de la hauteur des pics de référence dans le cas d'un mélange à deux minéraux. A : quartz; B : feldspath; ha : hauteur du pic du quartz; hb : hauteur du pic du feldspath.

FIG. 1. — Estimation of peak intensities for a mixture of two minerals. A : quartz; B : feldspar; ha : peak intensity of quartz; hb : peak intensity of feldspar.

le plus souvent siliceux ou alumineux. Dans ces deux derniers cas, la hauteur atteinte par ce « chapeau » peut être utilisée pour établir des abaques permettant la détermination semi-quantitative de ces produits.

Ajoutons enfin que les écarts entre les densités des minéraux que nous avons étudiés sont trop faibles pour influencer sur le rapport des hauteurs de pics, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Il est donc possible d'établir pour des mélanges binaires, des abaques permettant de passer du rapport de deux pics ha et hb, mesurables sur le diffractogramme, au rapport des minéraux entrant dans ce mélange.

Construction des abaques (mélanges binaires)

Les courbes de référence sont déterminées à l'aide d'une gamme de mélanges étalon formés de deux minéraux (minéral A et minéral B) extraits de roches par différentes techniques de séparation. Ces courbes sont lissées à partir de deux points origine :

$$A/(A + B) = 0$$

$$A/(A + B) = 1$$

En ordonnée sont reportés les rapports de la hauteur du pic principal du minéral A sur celle du pic principal du minéral B et en abscisse les rapports de $A/A+B$ qui varient de 0 à 1.

Nous verrons plus loin que ces abaques serviront

de base à la reconnaissance de mélanges à n minéraux.

Exemple de construction et d'utilisation des abaques dans le cas du rapport Quartz/Feldspath

La figure 1 montre comment sont calculées les hauteurs des pics de référence.

La meilleure abaque est obtenue dans le cas des rapports de la raie $d = 4,27 \text{ \AA}$ (100) du quartz et de la raie $d = 4,02 - 4,07 \text{ \AA}$ (201) (1) du feldspath (fig. 2). Ces rapports peuvent être contrôlés par l'évolution de ceux des raies $d = 3,37 \text{ \AA}$ du quartz et $d = 3,20 - 3,18 \text{ \AA}$ du feldspath (fig. 1) qui fournit toutefois des résultats moins fiables en raison de l'inertie fréquente de l'enregistreur pour des pics de haute intensité. La courbe de l'abaque (fig. 2) est construite à partir des points expérimentaux. En ordonnée est figuré le rapport hauteur du pic du quartz/hauteur du pic du feldspath et en abscisse les rapports quartz/ (quartz/feldspath). Le pourcentage de quartz contenu dans le mélange est égal au rapport $Q/(Q + F)$ multiplié par 100.

(1) Notre propos n'est pas ici de définir les teneurs en anorthite des feldspaths [3]. De plus, nous avons vérifié que les résultats étaient valables quel que soit le pourcentage en anorthite dans le cas des feldspaths et quel que soit le caractère potassique ou sodique dans le cas des feldspaths alcalins.

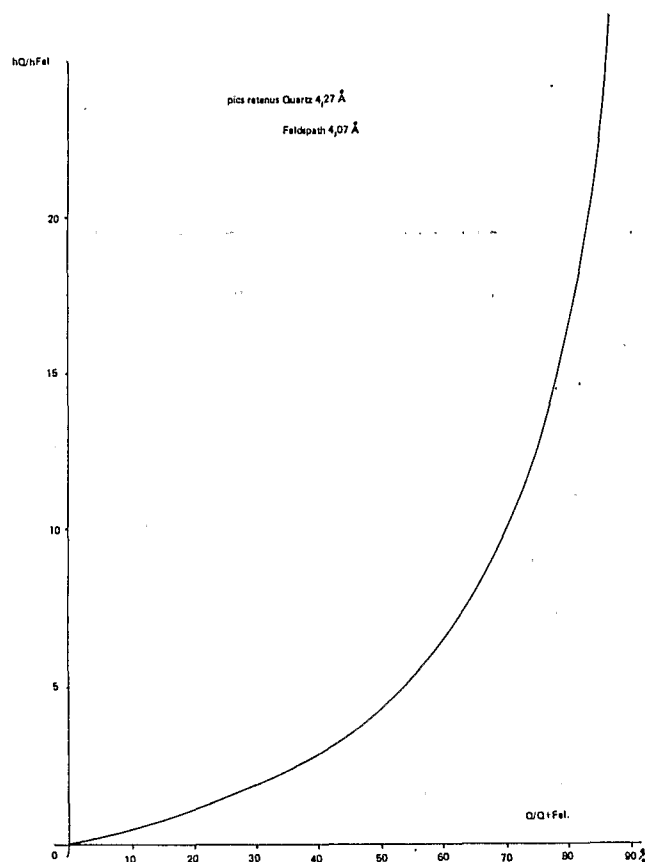


FIG. 2. — Abaque obtenue pour un mélange de quartz et de feldspath.

FIG. 2. — Calibration curve for a mixture quartz/feldspar.

La même méthode a été appliquée à d'autres mélanges binaires (2).

LES MÉLANGES A PLUSIEURS MINÉRAUX

Dans le cas d'un mélange à n minéraux, les proportions relatives des différents constituants peuvent être définies à partir des rapports binaires obtenus selon les abaques définies précédemment, l'adjonction de nouveaux minéraux n'ayant pas d'influence sur les réponses diffractométriques de ces minéraux pris deux à deux.

Les mélanges ternaires

Pour ces mélanges, on peut avoir recours à une construction graphique ou au calcul.

Construction graphique

Le report des pourcentages obtenus à partir des abaques de chacun des mélanges binaires s'effectue

(2) Les abaques de référence, construites pour différents mélanges binaires sont disponibles auprès des auteurs.

sur un diagramme triangulaire de sommets A/B/C. Chacun de ces pourcentages se place sur la droite correspondant au mélange binaire dans lequel il a été défini :

- le pourcentage de A, déduit du rapport $A/(A+B)$ se place sur la droite AB,
- le pourcentage de C, déduit du rapport $A/(A+C)$ se place sur la droite AC,
- le pourcentage de B, déduit du rapport $B/(B+C)$ se place sur la droite BC.

Une valeur x du pourcentage déduit du rapport $A/(A+B)$ reste constante sur la droite unissant le point correspondant de la droite AB au point opposé à cette droite, à savoir le point C.

De même, une valeur y du pourcentage déduit du rapport $A/(A+C)$ reste constante sur la droite unissant le point correspondant de la droite AC au point B et une valeur z du pourcentage déduit du rapport $B/(B+C)$ reste constante sur la droite unissant le point correspondant de la droite BC au point A.

Le point de rencontre de ces trois droites correspond au mélange de A, B et C dont on peut ainsi définir directement les proportions sur le diagramme.

Il est d'ailleurs suffisant pour obtenir graphiquement ce point de rencontre de n'avoir qu'un couple de rapports, le report du troisième pouvant éventuellement certifier la valeur des résultats obtenus à partir des deux premiers ou, pour le moins, définir le triangle d'erreur.

Exemple numérique

Un mélange initial connu comporte 20 % de quartz, 46,7 % de feldspath et 33,3 % de calcite.

Le pourcentage de quartz obtenu à partir de l'abaque Quartz/Feldspath dans le mélange binaire est de 32 % (rapport $Q/(Q+F) = 0,32$). Notons que ce rapport est de 0,30 dans le mélange initial ce qui montre que la marge d'erreur est très faible. De même, le rapport $Q/(Q+C)$ est de 0,38 à partir des abaques alors que le rapport réel est de 0,375.

La valeur de 32 % est reportée sur la droite QF du diagramme triangulaire Q.F.C. Le rapport $Q/(Q+F)$ reste constant sur la droite joignant le point correspondant à $Q = 32$ % et le sommet opposé à la droite QF, soit le point C.

On procède de même pour le pourcentage en calcite dans le mélange Quartz + Calcite et pour le pourcentage en feldspath dans le mélange Feldspath + Calcite.

L'intersection des trois droites ainsi obtenues fournit la proportion de chacun des constituants du mélange Quartz, Calcite, Feldspath (fig. 3) :

Quartz	21 %	(20 % dans le mélange initial)
Feldspath	45 %	(46,7 % " " ")
Calcite	34 %	(33,3 % " " ")

Cet exemple pratique montre bien qu'il n'existe pas d'effet de matrice lorsque l'on passe d'un mélange binaire à un mélange ternaire et qu'il est

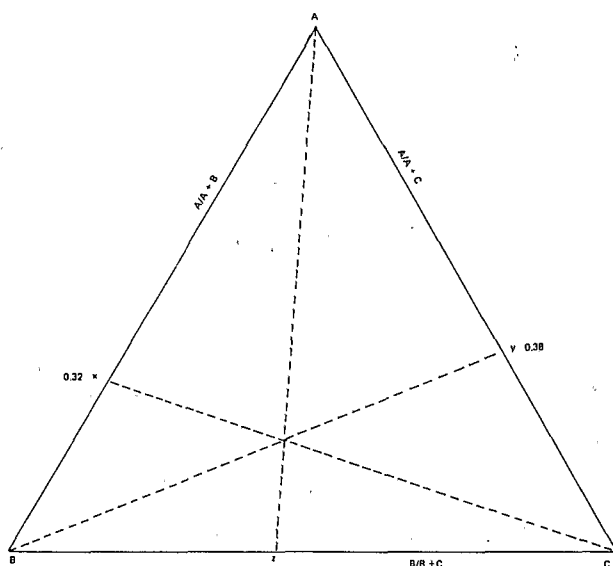


FIG. 3. — Construction graphique permettant de calculer les proportions d'un mélange ternaire. A : Quartz; B : Feldspath; C : Calcite.

FIG. 3. — Graphic used to know the proportions of a three minerals mixture.

donc possible de définir, à partir des abaques utilisées dans le premier chapitre, les proportions relatives de trois phases minérales.

Calcul

On peut, en fait, éviter d'avoir recours à une construction graphique qui sera d'ailleurs inopérante pour la recherche des éléments en nombre supérieur à trois car elle est d'un usage trop délicat, créant une source d'erreurs qui nous a fait abandonner son utilisation.

Exemple théorique

Soit un mélange de trois minéraux A, B et C dont la somme est égale à 100. Le rapport des pics des deux minéraux A et B fournit, à partir des abaques définies précédemment, la valeur du rapport $m = A/(A+B)$. De même, le rapport des pics des deux minéraux A et C donne une valeur $p = C/(A+C)$.

Le problème revient alors à la résolution d'une équation à 3 inconnues A, B, C.

$$(1) A + B + C = 100$$

$$(2) (m-1) A + m B = 0 \text{ avec } m = \frac{A}{A+B}$$

$$(3) (p-1) A + p C = 0 \text{ avec } p = \frac{C}{A+C}$$

A partir de (2) et (3) on extrait les valeurs de B et C soit :

$$(4) B = \frac{1-m}{m} \times A$$

$$(5) C = \frac{1-p}{p} \times A$$

qui reportées dans l'équation (1) nous permettent de calculer la valeur de A.

$$(6) A + \frac{(1-m)}{m} \times A + \frac{(1-p)}{p} \times A = 100$$

ce qui, après mise en facteur de A donne la teneur en pourcentage :

$$(7) A = 100 \frac{mp}{m+p-mp}$$

B s'écrit alors :

$$(8) B = \frac{1-m}{m} \times \frac{100 mp}{[(m+p)-mp]} \\ = 100 \frac{(1-m)p}{m+p-mp}$$

et :

$$(9) C = 100 \frac{(1+p)m}{m+p-mp}$$

Exemple numérique

En prenant comme exemple les données du premier résultat obtenu par construction graphique, nous avons vu que pour un mélange ternaire initial de 20 % de quartz, 46,7 % de feldspath, 33,3 % de calcite, le diffractogramme et les abaques fournissaient pour le rapport

$$m = \frac{\text{quartz}}{\text{quartz} + \text{feldspath}}$$

une valeur de 0,32 et pour le rapport

$$p = \frac{\text{calcite}}{\text{quartz} + \text{calcite}}$$

une valeur de 0,38.

En appliquant les formules (7) pour le quartz, (8) et (9) pour le feldspath et la calcite, les pourcentages des 3 minéraux obtenus par le calcul sont respectivement :

quartz :	21,02 %
feldspath :	44,67 %
calcite :	34,30 %

Le tableau I ci-après permet de comparer les valeurs du mélange initial et celles qui ont été obtenues par construction graphique et par calcul.

L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs réelles varie ici de 0,7 à 2,03 %; la construction graphique donne une précision un peu plus fine que dans le cas du calcul.

TABLEAU I
TABLE I

	Mélange initial	Construction graphique	Calcul
Quartz	20 %	21 %	21,02 %
Feldspath	46,7 %	45 %	44,67 %
Calcite	33,3 %	34 %	34,30 %

MÉLANGE À PLUSIEURS MINÉRAUX

Mélange à quatre constituants

L'obtention du pourcentage relatif d'un quatrième constituant est alors chose facile.

Premier exemple

Supposons un mélange constitué de :

- 20 % de quartz (Q)
- 20 % d'amphibole (A)
- 40 % de feldspath (F)
- 20 % de calcite (C)

Si les abaques fournissent des résultats exacts ce qui, nous l'avons vu, se vérifie dans la plupart des cas, y compris dans les mélanges, nous obtiendrons pour les mélanges binaires suivants les rapports :

$$\begin{aligned} m + \text{quartz}/(\text{quartz} + \text{amphibole}) &= 0,50 \\ p = \text{quartz}/(\text{quartz} + \text{feldspath}) &= 0,33 \\ q = \text{quartz}/(\text{quartz} + \text{calcite}) &= 0,50 \end{aligned}$$

La construction graphique précédemment proposée pour un mélange ternaire quartz/feldspath/calcite nous donne les pourcentages relatifs de ces trois constituants soit :

$$\begin{aligned} \text{Quartz} - Q' &= 25 \% \\ \text{Feldspath} - F' &= 50 \% \\ \text{Calcite} - C' &= 25 \% \end{aligned}$$

Le rapport Amphibole/(Amphibole + Quartz) étant égal à 0,5 (mélange binaire), ceci signifie que l'amphibole est en quantité comparable à celle du Quartz. On a donc $Q' + F' + C' + A' = 125$, d'où en déduit les valeurs de Q, F, C et A.

La quantité d'amphibole peut également être trouvée par le calcul, connaissant à partir des abaques la valeur des rapports m, p et q définis précédemment :

En transposant, dans le cas de quatre inconnues, les calculs utilisés pour 3 inconnues, on obtient :

$$\begin{aligned} Q + A + F + C &= 100 \\ (m - 1)Q + mA &= 0 \\ (p - 1)Q + pF &= 0 \\ (q - 1)Q + qC &= 0 \end{aligned}$$

et les valeurs des quatre constituants :

$$\begin{aligned} Q(\text{Quartz}) &= \frac{100 \text{ mpq}}{mp + mq + pq + 2 \text{ mpq}} = 19,88 \% \\ A(\text{Amphibole}) & \end{aligned}$$

$$= \frac{100(1 - m)pq}{mp + mq + pq - 2 \text{ mpq}} = 19,88 \%$$

F (Feldspath)

$$= \frac{100(1 - p)mq}{mp + mq + pq - 2 \text{ mpq}} = 40,36 \%$$

$$C(\text{Calcite}) = \frac{100(1 - q)mp}{mp + mq + pq - 2 \text{ mpq}} = 19,88 \%$$

TABLEAU II. — Comparaison des résultats obtenus par la méthode graphique et le calcul.

TABLE II. —

	Mélange initial	Méthode graphique Système ternaire+amphibole Résul. final			Calcul
Quartz	20 %	25 %	25 %	20 %	19,88
Amphibole	20 %		25 %	20 %	19,88
Feldspath	40 %	50 %	50 %	40 %	40,36
Calcite	20 %	25 %	25 %	20 %	19,88
	100 %	100 %	125 %	100 %	100,00

Dans le cas de ce mélange à quatre minéraux, l'erreur sur la valeur obtenue par le calcul est très faible.

Deuxième exemple

Soit le mélange initial :

- Quartz 10 %
- Feldspath 30 %
- Calcite 20 %
- Amphibole 40 %

Les rapports des hauteurs de pics des diffractogrammes reportés sur les abaques donnent pour les rapports m, p, q, les valeurs suivantes :

$$m = \frac{\text{quartz}}{\text{quartz} + \text{feldspath}} = 0,25$$

$$p = \frac{\text{quartz}}{\text{quartz} + \text{calcite}} = 0,33$$

$$q = \frac{\text{quartz}}{\text{quartz} + \text{amphibole}} = 0,20$$

à partir desquelles on extrait les teneurs relatives des quatre minéraux.

$$\begin{aligned} Q(\text{quartz}) &= 9,97 \% \\ F(\text{feldspath}) &= 29,91 \% \\ C(\text{calcite}) &= 20,24 \% \\ A(\text{amphibole}) &= 39,88 \% \end{aligned}$$

Par le calcul la marge d'erreur varie de 0,03 % à 0,24 % ce qui pour une analyse semi quantitative donne une bonne approximation de la composition du mélange. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des mélanges expérimentaux dont les proportions minérales sont équilibrées. Ce fait ressortait déjà de l'étude faite par Otalara et Hess [4] sur des mélanges ternaires. Ceci résulte d'une part de la

lecture des abaques dont la courbe, de forme parabolique, entraîne un manque de précision pour des mélanges binaires comportant un minéral nettement dominant (pourcentage égal ou supérieur à 90 %).

Mélange à n constituants

Le mode de calcul est identique à celui d'un mélange de trois ou quatre minéraux.

Soit un mélange de $(n + 1)$ minéraux; à partir des abaques, on détermine successivement le rapport du premier minéral M_1 , à chacun de n autres minéraux.

Le nombre de rapports (P_i) calculés étant toujours égal à $n - 1$. Le pourcentage du premier minéral M_1 est donné par la formule :

$$(10) M_1 = \frac{100 \prod_{i=1}^n P_i}{\sum_{j=1}^n \prod_{i \neq j} P_i - (n-1) \prod_{i=1}^n P_i}$$

et les pourcentages des autres minéraux par

$$(11) \text{Minéral B.} \quad M_{2,3,\dots,n} = \frac{100 (1 - P_n) \prod_{i=1}^{P_n - P_2} P_i}{\sum_{j=1}^n \prod_{i \neq j} P_i - (n-1) \prod_{i=1}^n P_i}$$

CONCLUSION

La méthode de calcul modal exposée ici s'apparente beaucoup à celle proposée par Otalora and

Hess [4] et obéit aux mêmes préoccupations, à savoir déterminer les proportions relatives des minéraux constituant une roche de granulométrie trop fine pour être étudiée au microscope.

Toutefois, il ne s'agissait pas, dans notre cas, d'utiliser cette méthode uniquement dans le cadre d'études pétrologiques, mais de proposer un moyen rapide et sûr de connaître la composition minéralogique de n'importe quel type de roche à grain fin.

Ainsi son utilisation peut être étendue à d'autres domaines comme l'archéologie (étude des poteries et céramiques) ou la pédologie (suivi de l'altération des minéraux primaires d'un sol).

LISTE DES ABAQUES DISPONIBLES

Quartz — hématite
Goethite — hématite
Magnétite — hématite
Quartz — montmorillonite
Feldspath — amphibole
Quartz — riebeckite
Quartz — muscovite
Feldspath — calcite
Calcite — aragonite
Quartz — calcite

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WEBER (F.), LARQUE (Ph.). — *Analisis*, 1973, 2, 15.
- [2] MOORE (C.). — *Clays clay Miner.*, 1968, 16, 325.
- [3] BERTRAND (A.), LOISEL (M.). — *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 1961, 51, 39.
- [4] OTALORA (G.), HESS (H.). — *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, 822.